

26.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

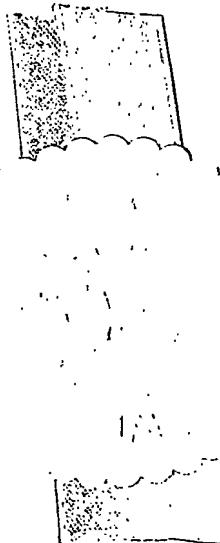
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年11月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-400060
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-400060]

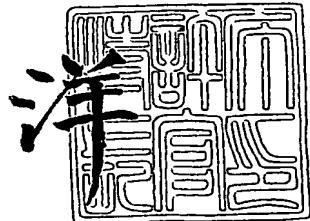
出願人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):



2005年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八川



出証番号 出証特2004-3119870

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-0848
【提出日】 平成15年11月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F259/00
H01M 8/02
C08J 5/22

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 杉山 雄一郎

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100091096
【弁理士】
【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】
【識別番号】 100105463
【弁理士】
【氏名又は名称】 関谷 三男

【選任した代理人】
【識別番号】 100102576
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 敏章

【選任した代理人】
【識別番号】 100103931
【弁理士】
【氏名又は名称】 関口 鶴彦

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008268
【納付金額】 21,000円

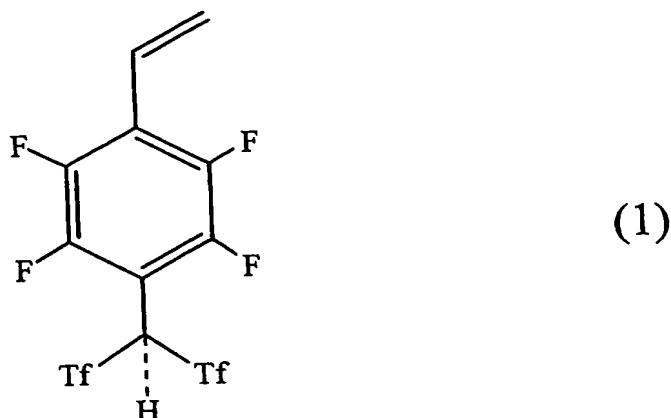
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0308897

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一般式(1)で表されるモノマー化合物。

【化1】

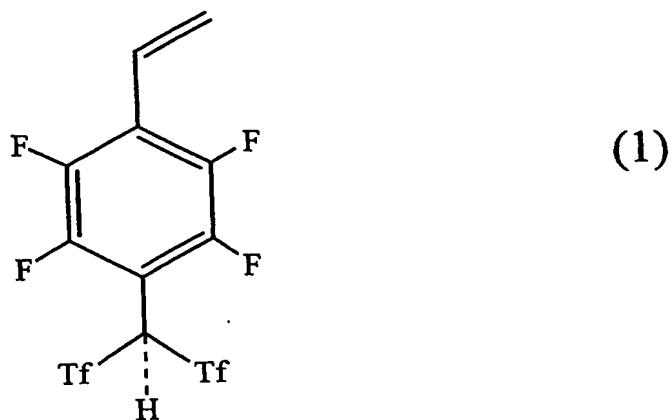


但し、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基($-\text{SO}_2\text{CF}_3$)を示す。

【請求項2】

フッ素含有炭化水素系高分子主鎖に一般式(1)で表されるモノマー化合物がグラフト共重合したグラフト共重合化合物。

【化2】

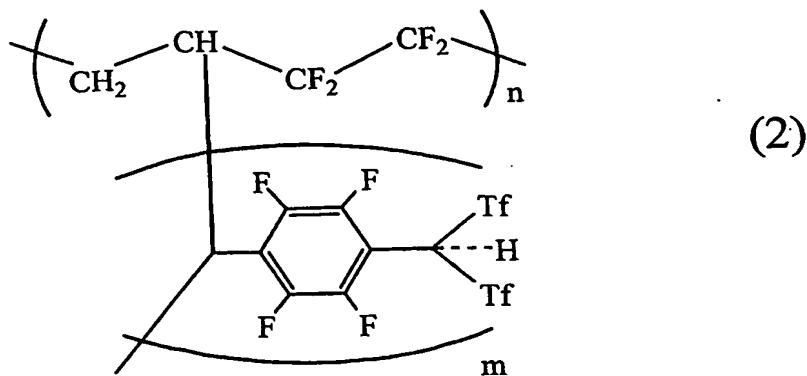


但し、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基($-\text{SO}_2\text{CF}_3$)を示す。

【請求項3】

前記フッ素含有炭化水素系高分子主鎖がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である一般式(2)で表される請求項2に記載のグラフト共重合化合物。

【化3】

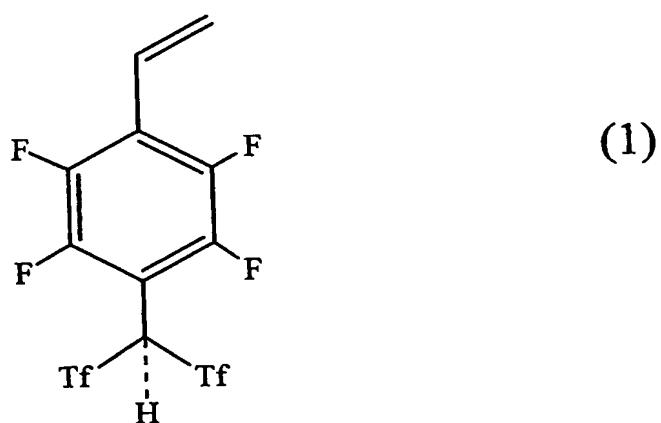


但し、 T_f はトリフルオロメタンスルホニル基 ($-SO_2CF_3$) 、 n は 10 以上、 m は 3 以上を示す。

【請求項4】

フッ素含有炭化水素系高分子化合物に一般式 (1) で表されるモノマー化合物をグラフト共重合させることを特徴とするグラフト共重合化合物の製造方法。

【化4】



但し、 T_f はトリフルオロメタンスルホニル基 ($-SO_2CF_3$) を示す。

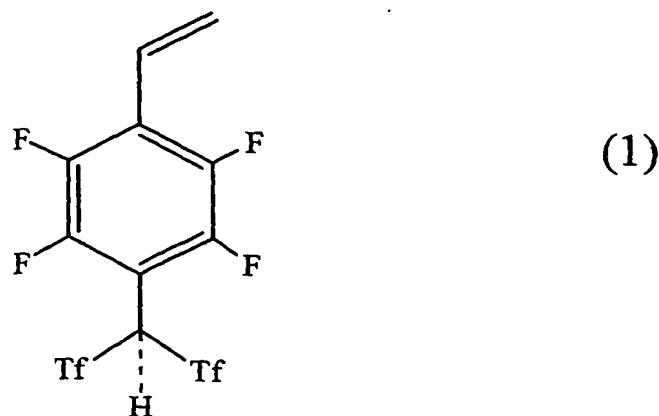
【請求項5】

請求項2又は3に記載のグラフト共重合化合物を製膜したことを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項6】

フッ素含有炭化水素系高分子からなるベースフィルムに一般式 (1) で表されるモノマー化合物をグラフト共重合させた高分子電解質膜。

【化5】



但し、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基（-SO₂CF₃）を示す。

【請求項7】

請求項5又は6に記載の電解質膜と、該電解質膜の両面を挟持する反応極と、該反応極を挟持するセパレータからなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】モノマー化合物、グラフト共重合化合物、及びそれらの製造方法、高分子電解質膜、並びに燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、超強酸基を有するモノマー化合物、そのモノマー化合物からなるグラフト共重合化合物、及びそれらの製造方法、超強酸基を有する高分子電解質膜、並びにその高分子電解質膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、水の電気分解の逆動作に基づく動作原理により電気エネルギーを得る装置である。燃料電池では、一般に、天然ガス、メタノール、石炭などの燃料を改質して得られる。燃料電池では、水素と、空気中の酸素とを送り込むことによって、水を生成するとともに、直流電力が得られる。このように、発電効率が高く、クリーンなエネルギーを供給できることから、燃料電池発電が注目されている。

【0003】

燃料電池は、使用される電解質の種類によって、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などに分類される。これらの中でも、イオン交換膜（固体高分子電解質膜）を電解質として使用する固体高分子型燃料電池は、本質的に固体だけからなるセルで、電解質の散逸や保持の問題がないこと、100℃以下の低温で作動すること、あるため、起動時間が極めて短いこと、高エネルギー密度化や小型軽量化が可能であること、などの長所を有している。

【0004】

そのため、固体高分子型燃料電池は、自動車用電源、家庭用やビル用の分散型電源、宇宙船用電源、可搬型電源などとして開発が進められている。特に、地球温暖化などの環境問題や自動車排ガス対策の観点から、固体高分子型燃料電池は、自動車搭載用の燃料電池として期待を集めている。

【0005】

固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

【0006】

例えば、固体高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一対の電極を設け、メタン、メタノール等、低分子の炭化水素を改質することにより得られる水素ガスを燃料ガスとして一方の電極（燃料極）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤として異なる電極（空気極）へ供給し、起電力を得るものである。また、水電解を固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法である。

【0007】

ところで、固体高分子型燃料電池の電気自動車への適用を考えた場合、冷却システムのコンパクト化や電極触媒の耐CO性の向上、高効率化を図るために、燃料電池システムの作動温度を100℃以上とすることが望まれている。このような高温の場合、水の蒸気圧が高くなるため、電池の内部圧力を現実的なレベルとすると、雰囲気相対湿度が下がり、電解質膜は低湿環境で十分なプロトン伝導性を有する必要がある。

【0008】

また、システムを簡素化、また冬場の凍結の問題を避けるため、純水による外部からの加湿を無くしたいという要求があるが、加湿をなくすと生成水のみで燃料電池内部の雰囲気を湿潤状態に保たなければならなくなるため、同様に低湿環境となる。

【0009】

しかしながら、一般には固体高分子型燃料電池は通常100℃以下で運転される。これはナフィオン（登録商標、デュポン社製）に代表されるパーカルオロ系電解質膜は、含水することによってプロトン伝導性を持つようになるためである。そのため、膜の含水率（乾燥膜重量当たりの含水率）は極めて重要な因子であり、プロトン伝導性を発現するためには、膜を十分な含水状態に保持しなければならず、水分管理が必要となる。それ故、通常電池作動時には反応ガスへの加湿を行わなければならないが、100℃以上の高温では膜への加湿が十分とならず、プロトン伝導性が低下するといった問題が生じる。

【0010】

又、パーカルオロ系電解質膜は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、パーカルオロ系電解質膜は、自動車用の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用が困難なものとなっている。

【0011】

このように、ナフィオン等のパーカルオロ系電解質膜では、高温での膜強度や高温低湿環境での十分な導電性を確保することができず、高温無加湿での燃料電池運転が困難であり、しかも高コスト化の問題が避けられない。

【0012】

以上のように、高温や無加湿といった条件下で安定して作動しうる燃料電池システムを実現するためには、低湿環境下で十分な導電性を発現する電解質の実現が極めて重要な課題となるが、実用的な強度を有しながら高いイオン交換容量と低湿環境での高い解離度を両立し、高温低湿環境でも十分なプロトン伝導性を有する電解質はこれまで存在していなかった。

【0013】

そこで、下記特許文献1には、フッ素系電解質と同等以上、もしくは実用上十分な耐酸化性を有し、しかも水の自己生成能力及び保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れ、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用の膜として最適な高分子固体電解質組成物を提供することを目的として、電解質膜に金属触媒と金属酸化物を含有させる発明が開示されている。具体的には、カチオン交換樹脂及び／又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ルビジウム、イリジウム及びルテニウムの金属触媒の中から少なくとも1つ以上を含有させると共に、シリカやチタニア等の金属酸化物の微細粒子及び／又は纖維を含有させている。

【特許文献1】特開平7-90111号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしながら、特許文献1の電解質膜に金属触媒と金属酸化物を含有させる発明では、電解質膜の膜機能だけを考えれば本来不要な添加物を加えるものであるので、プロトン伝導性等の膜機能が低下してしまうという問題があった。これは、添加物を用いて湿度を維持していることに原因がある。

【0015】

上記問題に鑑み、本発明は、燃料電池等に用いられる固体高分子電解質を、低含水状態又は無水状態でも、充分なプロトン伝導性を有する新規な高分子電解質を得ることを目的とする。また、本発明は、このような優れた特性を有する高分子電解質膜を含有する固体高分子型燃料電池を提供する。

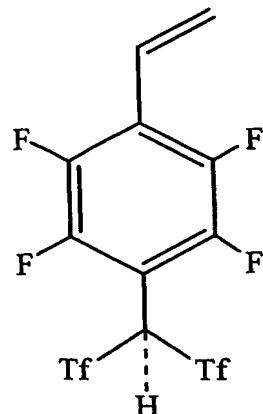
【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、鋭意研究した結果、超強酸基を有する特定の構造のモノマー化合物をグラフト鎖に有するグラフト共重合化合物を用いることによって前記課題が解決されることを見出し本発明に至った。

【0017】

即ち、第1に本発明は、モノマー化合物の発明であり、下記一般式（1）で表される。

【0018】
【化1】

(1)

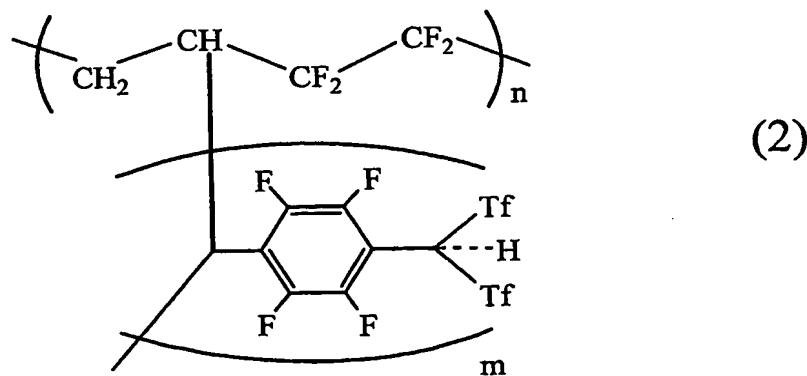
本発明のモノマー化合物は超強酸基である T_f (トリフルオロメタンスルホニル基 ($-SO_2CF_3$)) を有する。

【0019】

第2に本発明は、超強酸基を有するグラフト共重合化合物の発明であり、フッ素含有炭化水素系高分子主鎖に上記一般式(1)で表されるモノマー化合物がグラフト共重合したものである。ここで、フッ素含有炭化水素系高分子主鎖としては、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体が好ましく例示される。このグラフト共重合化合物は下記一般式(2)で表される。 T_f はトリフルオロメタンスルホニル基 ($-SO_2CF_3$) を示す。

【0020】

【化2】



【0021】

第3に本発明は、グラフト共重合化合物の製造方法の発明であり、フッ素含有炭化水素系高分子化合物に上記一般式(1)で表されるモノマー化合物をグラフト共重合させることを特徴とする。

【0022】

第4に本発明は、高分子電解質膜の発明であり、上記のグラフト共重合化合物を製膜したことを特徴とする。又、フッ素含有炭化水素系高分子からなるベースフィルムに上記一

般式（1）で表されるモノマー化合物をグラフト共重合させた高分子電解質膜である。本発明の高分子電解質膜は、低含水状態又は無水状態でも充分なプロトン伝導性を示す。

【0023】

第5に本発明は、固体高分子型燃料電池の発明であり、上記の電解質膜と、該電解質膜の両面を挟持する反応極と、該反応極を挟持するセパレータからなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0024】

上記のように超強酸基を有するモノマー化合物を用いることで、膜成分に不要な添加物を用いることなく、低含水状態又は無水状態でも充分なプロトン伝導性を示す高分子電解質膜を得ることができる。この高分子電解質膜を用いることにより、燃料電池としてもシステム作動温度の向上及び加湿器無しとすることができる。この結果、燃料電池システムのコンパクト化、電極触媒の耐CO性の向上、耐凍結防止等が実現できるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

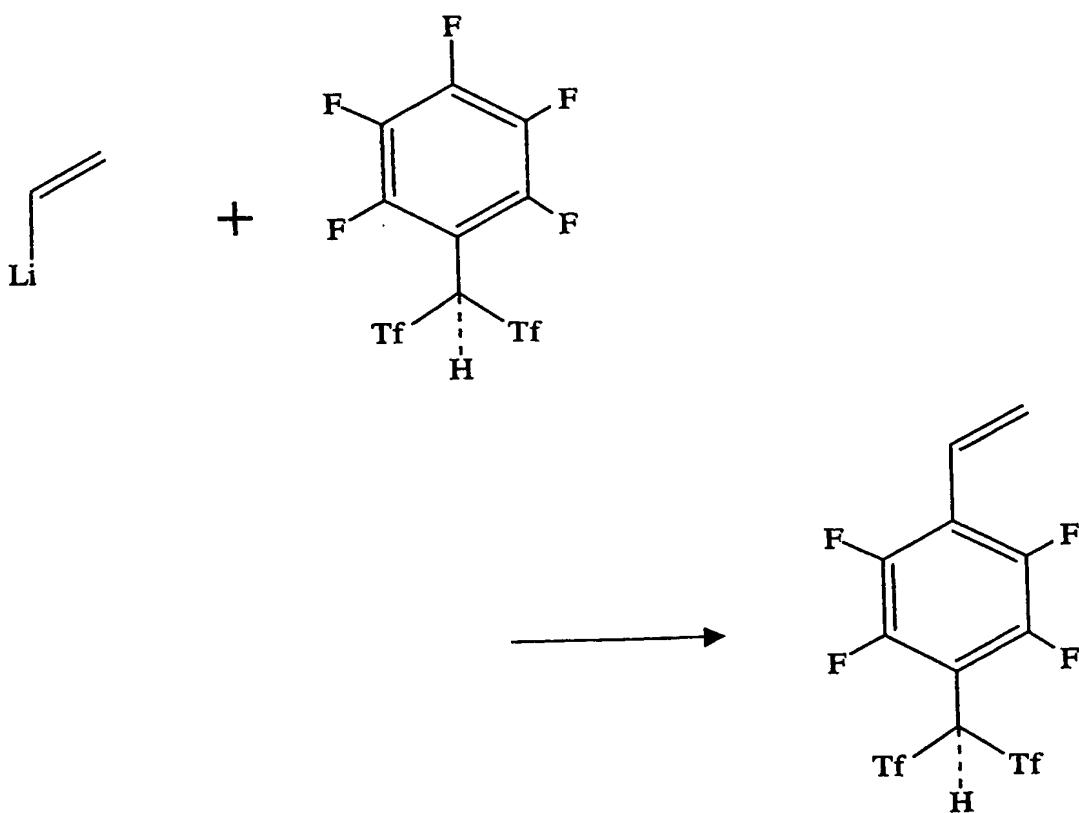
【0025】

以下、本発明を実施する上での事項を詳細に説明する。

本発明の上記一般式（1）で表される超強酸基を有するモノマー化合物は、例えば、以下のようなスキームで合成される。

【0026】

【化3】



【0027】

本発明の超強酸基を有するグラフト共重合化合物の主鎖となるフッ素含有炭化水素系高分子としては、例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が例示される。

【0028】

グラフト共重合の様式は特に限定されず、例えば、主鎖となるフッ素含有炭化水素系高分子

分子の存在下に、側鎖となる上記一般式(1)で表されるモノマー化合物を、熱重合、放射線重合、又はラジカル開始剤を用いてグラフト共重合させる。

【0029】

同様に、フッ素含有炭化水素系高分子からなるベースフィルムに上記一般式(1)で表されるモノマー化合物をグラフト共重合する様式は特に限定されず、例えば、主鎖となるフッ素含有炭化水素系高分子からなるベースフィルムの存在下に、側鎖となる上記一般式(1)で表されるモノマー化合物を、熱重合、放射線重合、又はラジカル開始剤を用いてグラフト共重合させる。

【0030】

得られたグラフト共重合体は、溶媒中に溶解させ、得られた溶液をガラス板などの支持体上に流延し、乾燥することにより製膜することができる。得られたフィルムは、必要に応じて、塩酸溶液や硝酸溶液で処理し、イオン交換水で充分に洗浄する。

【0031】

溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来る。これらの中で、溶解性が高いことからスルホキシド系溶媒、アミド系溶媒が好ましい。ここで、スルホキシド性溶媒としては、ジメチルスルホキシド等が好ましく用いられる。アミド系溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が好ましく用いられる。

【0032】

本発明の電解質膜の機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋したものであっても、さらには、多孔性のフィルムやシートに含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強したものであっても良い。電解質膜の厚みは、特に制限はないが10~200μmが好ましい。10μmより薄い電解質膜では強度が低下する傾向にあり、200μmより厚い電解質膜では膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が不足する傾向にある。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0033】

本発明の高分子電解質膜は、膜成分に不要な添加物を用いることなく、低含水状態又は無水状態でも充分なプロトン伝導性を示す高分子電解質膜を得ることができる。したがって、本発明の超強酸基を有する高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池のイオン交換膜として好適である。

【0034】

次に、本発明の燃料電池について説明する。本発明の燃料電池は、上記のような燃料電池用高分子電解質膜の両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。集電体としての導電性物質に用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させること、及びそれを高分子電解質膜と接合させる方法については公知の方法を用いることができる。

【0035】

具体的には、本発明の燃料電池はPEFCである。燃料電池としては燃料電池セルを複数積層したスタックを形成しているものが用いられる。そして、電解質膜としては前述した本発明の電解質膜を用いる。電解質膜を挟んだ両側の反応電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給するガス供給装置がそれぞれ対応する側のセパレータから接続される。そして燃料ガスとしては水素ガスを、酸化剤ガスとしては空気または酸素ガスが好ましく

用いられる。

【0036】

本発明の燃料電池の燃料電池セルは、電解質膜の両側を反応電極で狭持した後にさらに拡散層で狭持したMEAの両側をセパレータで狭持した構造をもつ。反応電極については特に限定されず、通常のものを使用可能である。例えば、カーボン粉末上に白金や白金のアロイを分散させた触媒を用いることが可能である。例えば、この触媒をそのまま若しくは本発明の電解質溶液等の接着剤等と混合して電解質膜表面で製膜することで反応電極を形成できる。拡散層はたとえば一般的なカーボン粉末と撥水性高分子粉末との混合物を用いることができる。本発明の電解質溶液を含有させて形成することもできる。セパレータも一般的に使用されている材質、形態のものが使用できる。セパレータには流路が形成され、その流路には反応ガスを供給するためのガス供給装置が接続されると同時に、反応しなかった反応ガス及び発生した水を除去する手段とが接続される。

【0037】

本発明の高分子電解質膜は、低含水状態又は無水状態でも充分なプロトン伝導性を示すので、本発明の燃料電池（PEFC）は、システム作動温度の向上及び加湿器無しとすることができる。

【実施例】

【0038】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

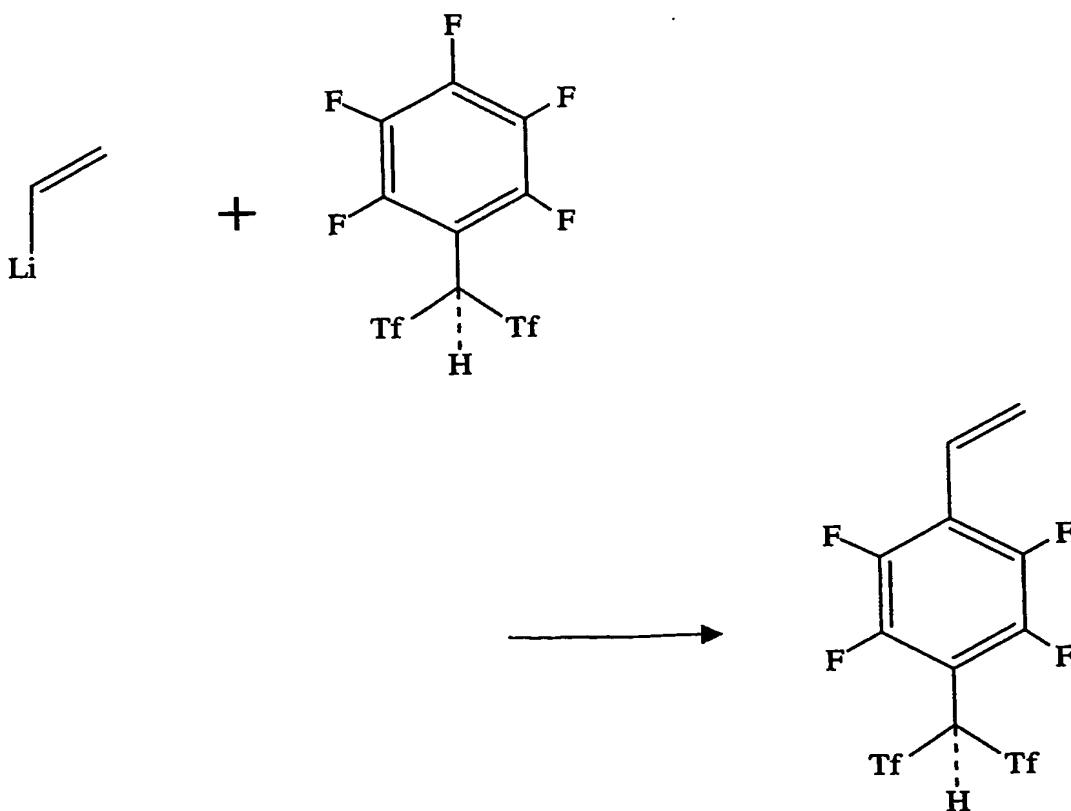
(実施例)

〔モノマーの合成〕

ベンゼン／THF = 1 : 1 中で下記反応を行い、本発明の超強酸基を有するモノマーを合成した。反応温度と反応時間は、0℃～室温で0.5時間、次いで70℃で6時間であった。

【0039】

【化4】



【0040】

【グラフト共重合・電解質膜の製造】

得られた超強酸基を有するモノマーを、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体からなるベースフィルムに直接グラフト重合を行った。

(比較例)

図1に示すスキームによって本発明と同様に、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体に T_f (トリフルオロメタンスルホニル基 ($-SO_2CF_3$)) の導入を図った。

【0041】

【超強酸基導入量】

実施例と比較例の電解質膜 1 g に対する超強酸基の導入量の比較を行った。結果を表1 に示す。

【0042】

【表1】

	導入量 [mmol/g]
実施例	4.85
比較例	0.23

表1の結果より、本発明では比較例に比べて約20倍の導入が確認された。これは、比較例では、前半の反応工程で B_r 基の L_i 化が充分に進行しないため、後半の反応工程の反応場が少なく、目的とする超強酸基の導入量を向上させることが出来ないことによる。

【0043】

【伝導度】

実施例と比較例で得られた超強酸基の導入後の電解質膜の伝導度の比較を行った。結果を表2に示す。なお、プロトン伝導度の測定は、実施例及び比較例の膜を 5 × 40 mm の大きさに切り取り、4端子法により交流インピーダンスを測定した。測定は 80 °C 及び 120 °C で相対湿度 100 %、電流値として 0.005 mA の定電流、掃引周波数として 10 ~ 20000 Hz の条件で行った。得られたインピーダンスと膜端子間距離から伝導度を測定した。

【0044】

【表2】

	伝導度 [S/cm ²]
実施例	3.6×10^{-3}
比較例	2.8×10^{-5}

表2の結果からも、本発明では超強酸基の導入量が多いことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明の高プロトン伝導性電解質によれば、イオン交換基として超強酸基を用いたので、低湿環境においても、プロトンの解離度が高く、十分なプロトン伝導性を確保できる。また、本発明のグラフト共重合体の電解質を例えれば、固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜に好適に用いた場合、低湿環境下においても安定して発電することができるようになり、燃料電池の無加湿・高温作動、それによるコンパクト化、耐凍結性の付与、高効

率化等を実現できるようになり、本発明の産業への寄与は極めて大きい。

【0046】

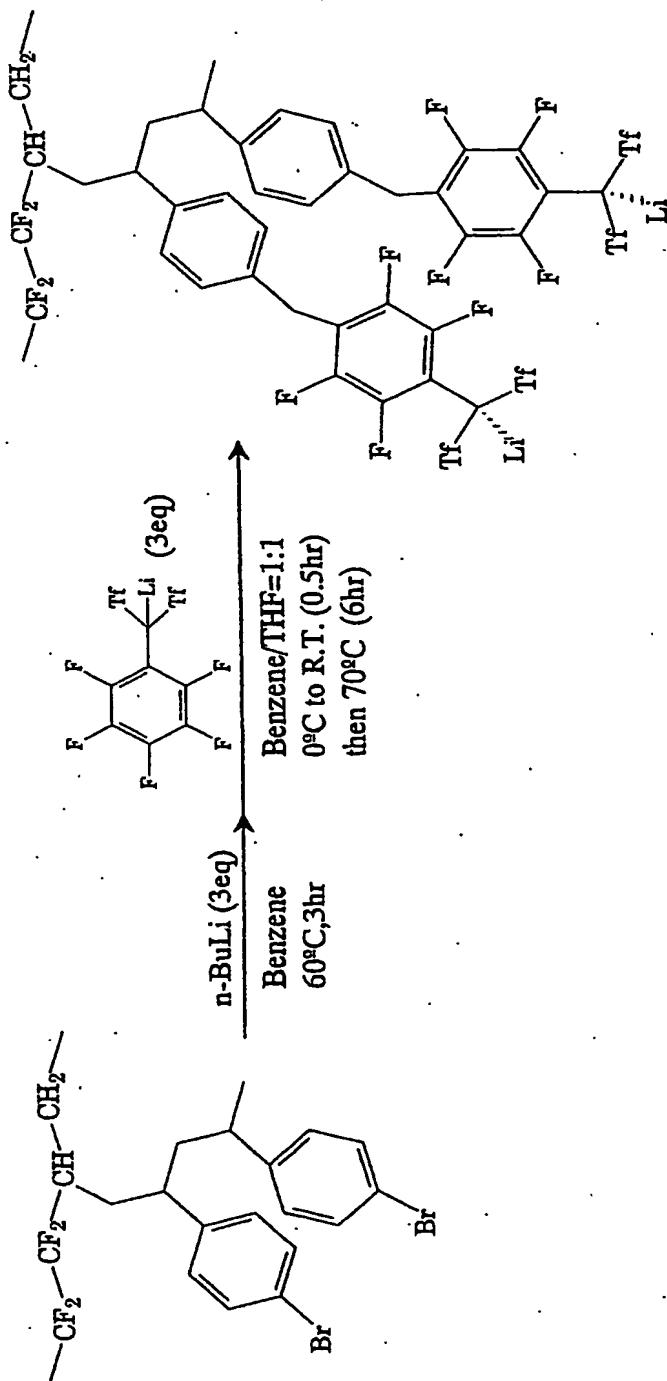
又、本発明の高プロトン伝導性電解質は、燃料電池の他に、水電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】比較例（従来法）による超強酸基の導入スキーム。

【書類名】 図面
【図1】



反応工程① 反応工程②

【書類名】要約書

【要約】

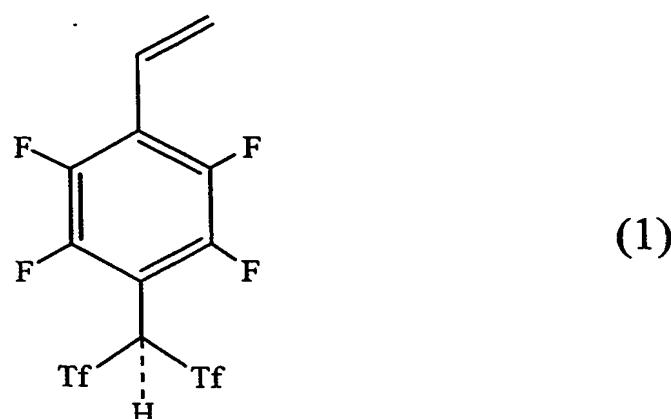
【課題】

燃料電池等に用いられる固体高分子電解質を、低含水状態又は無水状態でも、充分なプロトン伝導性を有する可能な新規な高分子電解質を提供する。

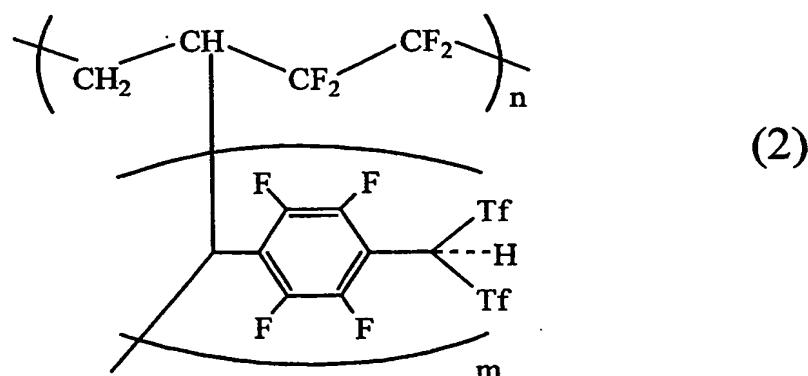
【解決手段】

一般式(1)で表されるモノマー化合物、及びフッ素含有炭化水素系高分子主鎖に一般式(1)で表されるモノマー化合物がグラフト共重合したグラフト共重合化合物。

【化1】



【化2】



但し、Tfはトリフルオロメタンスルホニル基($-\text{SO}_2\text{CF}_3$)を示す。

【選択図】 なし

特願 2003-400060

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名 トヨタ自動車株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017988

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-400060
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse